

卷之三

卷之三

卷之三

PURPOSE.—To obtain the titled clathrate compound exhibiting low color fading with light and useful as a solid dye switch, etc., by contacting a lithium complex with **cyclodextrin** in the form of a solution.

const [TUTTLE, {
 thiolates, cloud, ex - open bracket, e.g., bias, open

600

Nickel(0)-close bracket-nickel(0)-close bracket..
is dissolved in a solvent (e.g. dichloroethane) which dissolves only dithiolate complex, and the solution is passed through a column packed with **cyclodextrin**, and thereafter, the **cyclodextrin** is taken out of the column and the solvent is distilled off from the mixture. Or an alternative method, the above dithiolate complex solution is mixed with a dextrin solution (the solvent is the one dissolving only dextrin, e.g. water), and the solvent dissolving only dithiolate complex is removed from the mixture to obtain the objective compound. Each solution is preferably saturated solution.

③公開特許公報(A) 昭61-40366

④Int.CI.:

C 09 B 57/00
H 01 S 3/20

登録記号

府内整理番号

Z-8018-4H
6370-5F

⑤公開 昭和61年(1986)2月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑥発明の名称 ジチオラト鉱体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法

⑦特許 昭59-159131

⑧出願 昭59(1984)7月31日

⑨発明者 円潤子 公美 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内

⑩発明者 山口裕之 日立市森山町4丁目13番24号

⑪出願人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑫代理人 弁理士 曾我道風 外3名

明細書

1. 発明の名称

ジチオラト鉱体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ジチオラト鉱体とシクロデキストリンとを、少なくともジチオラト鉱体を懸濁状態でシクロデキストリンと接触させることによつてジチオラト鉱体-シクロデキストリン包接化合物とすることを特徴とするジチオラト鉱体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法。

(2) 接触が、シクロデキストリンをカラムに詰め、ジチオラト鉱体のみを詰かず懸濁にジチオラト鉱体を詰かして該カラムに通し、その後シクロデキストリンをカラムから取り出して懸濁を除去することにより行う特許請求の範囲第1項記載のジチオラト鉱体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法。

(3) 接触が、ジチオラト鉱体、シクロデキストリンの一方のみを詰かず懸濁にそれぞれ詰かし、

得られたジチオラト鉱体懸濁とシクロデキストリン懸濁とを混合し、攪拌しながらジチオラト鉱体のみを詰かず懸濁を除去することにより行う特許請求の範囲第1項記載のジチオラト鉱体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法。

(4) ジチオラト鉱体がビス[4-(ジメチルアミノ)ジチオベンジル]エフタル酸である特許請求の範囲第1項、第3項、又は第5項のいずれかに記載のジチオラト鉱体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法。

(5) ジチオラト鉱体のみを詰かず懸濁がジクロロエタンであり、シクロデキストリンのみを詰かず懸濁が水である特許請求の範囲第1項又は第3項のいずれかに記載のジチオラト鉱体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

この発明はネオジムレードよりジヤイアントペルスを発色させる場合に用いる色素のスイフテに使用するジチオラト鉱体-シクロデキストリン包

無機化合物の製造方法に関するものである。

〔従来技術〕

固体レーザは光の指向性の良さ、单色性、単位面積当たりのエネルギー密度の大きさなどの利点を持つため、最近レーザ製造器、レーザレーザ、色素レーザ駆動光源、分光用光源、レーザ加工機等にその使用範囲を拡大している。固体レーザはヤセノンフラッシュランプ駆動による通常発振においては、その出力は数本～数百本のスペイクよりなる不規則な波形をしている。レーザ製造器、レーザレーザなどに用いるレーザ発振器は、一本の立ち上がりの速い、巾の狭い大きなピータ出力を生ずる必要がある。この目的で考えられたのがジャイアントペルス発振方式で、この方法を利用することによって、レーザ発振の開始を必要な時間まで押えて駆動レベルに電子を多段押し上げた状態で発振させ、立ち上がりの速い巾の狭い大きなピータ出力のレーザ出力を生ぜしめることができる。このピータ出力を大きくしたペルスをジャイアントペルスという。このジャイアントペルス

方式にはレーザ発振を制御するQスイッチが用いられる。Qスイッチには駆動的Qスイッチと受動的Qスイッチとがあり、前者には回転プリズム、ケルセルボンセルがあり、後者にはこの発明による色素Qスイッチの他、吸収薄膜がある。

固体レーザのうちオジムレーザはメロスムと近赤外領域に発振波長を持ちルビーレーザと共に現在実用化されている固体レーザの中で重要な位置を占めている。

このオジムレーザの色素Qスイッチに用いられているジチオラト錯体系色素は通常量のラジカル発生剤（例えば過酸化物、テトラヒドロフラン、シクロロエタン等）の存在下においても光退色もしくは暗退色する。発色剤からラジカル発生剤を完全に除去することは困難で、レーザに接觸する時にもれてくるフラッシュランプの光により空気中で光退色し、有効なペルス発振回数はおよそ2000回くらいである。また暗条件下でも、加速劣化試験よりの推定では品質保証温度である40°Cにおいて約3.3年の寿命と推定された。更にプラスチ

クタ中にジチオラト錯体系色素を分散したプラスチックQスイッチにおいてはポリマー中の過酸化物（高分子開始剤として用いられている）を除去することは困難で、このようなプラスチックQスイッチ（ポリメタクリル酸ブチルを分散剤としたもの）の推定寿命は室温で0.1×年である。さらにポリビニルアルコールを分散剤としたものでは、プラスチックQスイッチ作製途中でジチオラト錯体は完全に分解してしまう。

また、ジチオラト錯体は紫外線カットフィルターや農業用フィルムなどに使用する紫外線吸収剤としても使われている。これらの使用の際にも耐光性が問題となり、紫外線吸収剤などの添加を行なつてはいた。しかし、この方法も退色の原因は高分子中に含まれる過酸化物によるものだから、暗退色には有効でなかつた。さらに、紫外線吸収剤・酸化防止剤の中にはジチオラト錯体を還元して、退色させてしまう性質をもつものもある。

〔発明の概要〕

以上のような欠点を克服するために、本発明者

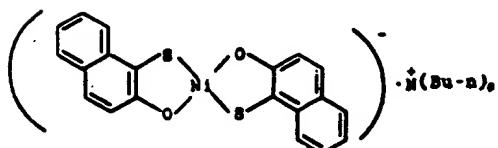
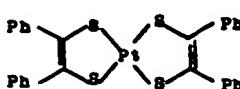
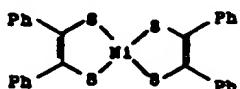
らはジチオラト錯体系色素とシクロデキストリンとの包接化合物を使用することを知見し、本発明を完成するに至つた。

すなわちこの発明は、ジチオラト錯体とシクロデキストリンとを、少なくともジチオラト錯体を溶解状態でシクロデキストリンと接触させることによってジチオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法である。

この発明において、少なくともジチオラト錯体を溶解状態でシクロデキストリンと接触させる実施態様としては、任意の接觸方法が行える。例えばシクロデキストリンを糊相としてカラムに詰め、ジチオラト錯体のみを溶かす溶媒にジチオラト錯体を溶かして該カラムに通し、その後シクロデキストリンをカラムから取り出して溶媒を除去することにより有利に接觸が行える。また、ジチオラト錯体及びシクロデキストリンの両者をそれぞれの一方のみを溶かす溶媒に溶かし、得られたジチオラト錯体溶液とシクロデキストリン溶液とを混合し、搅拌しながらジチオラト錯体のみを溶かす

導素を除去することにより行つてもよい。

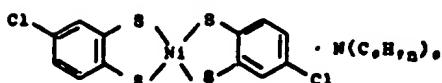
この発明の一実施例に用いられるジテオラト錯体としては、ビス[4-(ジメチルアミノ)ジテオベンジル]エフェル(以下 BDN と略す)の他、ビス-(ジテオジアセチル)-白金、ビス-(ジテオジアセチル)-エフタル、ビス-(4,4'-ジメトキシジテオベンジル)-白金、ビス-(ジテオベンジル)-白金、および以下にあげる構造式のものが含まれる：



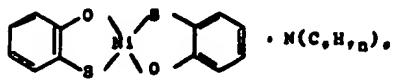
(三井東庄商品名、IRA-13)



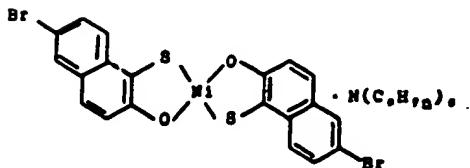
(三井東庄商品名、IRA-8)



(三井東庄商品名、IRA-14)

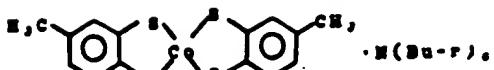


(三井東庄商品名、IRA-15)



(三井東庄商品名、IRA-17)

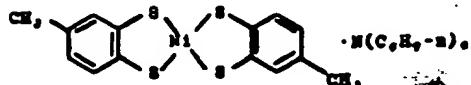
特開昭61-40366(3)



(三井東庄商品名、IRA-13)



(三井東庄商品名、IRA-16)



(三井東庄商品名、IRA-23)



(三井東庄商品名、IRA-3)



(三井東庄商品名、IRA-3)

この発明の一実施例に用いられるシクロデキストリンとしては、 α -、 β -、 γ -シクロデキストリンがあげられる。また、 α -シクロデキストリンの-OHを-OCH₃に変えたもの(トライス-OCH₃- α -シクロデキストリン)も使用できる。なお、ジテオラト錯体、シクロデキストリンとも各個々には飽和まで溶かすことが望ましいが、包被していないシクロデキストリンに対する包被化合物の割合を増すためにはこの限りではない。

この発明におけるジテオラト錯体のみを溶かす媒質としては、ジクロロエチル、クロロホルム、二塩化炭素などがあげられる。

この発明におけるシクロデキストリンのみを溶かす媒質としては、水、グリセリンなどがあげられる。

この発明によるジテオラト錯体-シクロデキストリン包被化合物の製造については未だ明らかではないが、いずれにせよシクロデキストリンの構造孔の中にジテオラト錯体の一部が包被され、油溶性である BDN が水溶性になつてゐるのであ

る。このものはジチオラト鉱体の一部が、シクロデキストリンにより保護されることにより、ラジカルの攻撃に耐性をもつものと考えられる。

次に、第1回曲線とBDXのトクエン溶液に150mW/μの光強度の超高压水銀灯光を照射した時の光透色速度を示す。反応速度定数と $\tau = 0.103$ 分⁻¹であつた。また、第1回曲線とBDXとマーキュロデキストリンの包被化合物の水溶液に150mW/μの光強度の超高压水銀灯光を照射した時の光透色速度を示す。 $\tau = 6.7 \times 10^{-3}$ 分⁻¹であつた。このように、包被化合物の方が13倍も安定であつた。またBDXのジメチルスルホキシド溶液を7.0で緩めておき、過酸銀アンモニウムを加えると1分間で完全に還色するにもかかわらず、BDXとマーキュロデキストリンの包被化合物の水溶液に過酸銀アンモニウムを加えて30分間加熱しても、1100mMの吸収はわずか1.0%程度減少するだけであつた。

〔発明の実施例〕

以下実施例及び参考例に基づく実例を説明す

る

実施例1

1.0重量部のマーキュロデキストリンを1.0g \times 1.0mlのカラムに詰め、0.1重量部のビス-(α -ジメトキシジチオベンジル)-白金を1.00重量部のジクロロエタンに溶かしたものを使す。減圧で液を完全に漏出させた後、マーキュロデキストリンを取り出し、真空ポンプで一夜乾燥させる。このものを1.000重量部の水に溶かし、10℃、30000×0で10分間遠心して上澄みを取つた。このものは1100mMの吸光度が0.31であつた。これに150mW/μの光を30分間照射した後の吸光度は0.17であつた。又、この溶液の0.1重量部と1.0%ボリビュルアルコール溶液と重量部を混合し、7.0mlのアルミシヤーレに入れ、10℃で乾燥すると0.13%の固体色素0.5%スイッチができる。これに加速劣化試験を行なうと保容寿命が実測で3.7年であると推定された。

実施例2

1.0重量部のマーキュロデキストリンを1.0g \times 1.0mlのカラムに詰め、0.1重量部のBDXを1.00重量部のタロロホルムに溶かしたものを使す。減圧で液を完全に漏出させた後、マーキュロデキストリンを取り出し、真空ポンプで一夜乾燥させる。このものを1.000重量部の水に溶かし、10℃、30000×0で10分間遠心して上澄みを取つた。このものは1100mMの吸光度が0.31であつた。

このものを1mlの石英セル中に入れ、第3回の構成のネオジムレーザ発振装置(図において、1は反射ミラー、2はラフシュランプ、3はネオジム-YAG結晶、4はロスイクチ、5は半反射ミラー)に接続したところ、1万回の発振の後でも充分な発振があつた。

実施例3

1.0重量部のマーキュロデキストリンを1.00重量部の水に溶かす。0.01重量部のビス-(ジチオラトセテル)-白金を1.0重量部のジクロロエタンに溶かす。両者をピーカ中でマグネットタス

ターラにより激しく攪拌しつつ、被圧することによってジクロロエタンを漏出させる。黒色の沈殿ができるからこれを濾過して捨てる。集めた沈殿を真空ポンプで一夜乾燥させる。このものを1.00重量部の水に溶かし、10℃、30000×0で10分間遠心して上澄みをとつた。このものは1100mMの吸光度が0.13であつた。これに150mW/μの光を30分間照射した後の吸光度は0.1であつた。

この溶液の0.1重量部と1.0%ボリビュルアルコール溶液と重量部を混合して7.0mlのアルミシヤーレに入れ、10℃で乾燥すると0.13%の固体色素0.5%スイッチができる。これを第3回の構成のネオジムレーザに接続したところ、充分な発振があつた。この固体0.5%スイッチの加速劣化試験によると保容寿命が実測で3.7年であると推定された。

実施例4

1.0重量部のマーキュロデキストリンを1.00重量部の水に溶かす。0.01重量部のBDXを1.00

重量部のクロロホルムに溶かす。両者をピーカ中でマグネットアスターにより強しく攪拌しつつ、減圧することによってクロロホルムを蒸発させる。黒色の沈殿ができるからこれを滤過して集める。集めた沈殿を真空ポンプで一昼夜乾燥させる。このものを1.00重量部の水に溶かし、1.0%、3000×0で10分間透心して上澄みをとつた。このものは1/100nmの吸光度が0.36であつた。これを第1図の構成のネオジムレーパに接着したところ、1万回の昇温の後でも充分な発光があつた。

参考例1

0.0006重量部のBDHを1.00重量部のトルエンに溶かす。このものの1060nmにおける吸光度は0.31であつた。これを第1図のネオジムレーパに接着し、発振させると3000回の発振でパルス出力が50%に低下した。又、このものを150mW/cmの光を30分間照射すると、吸光度は0.05になつた。

参考例2

0.005重量部のBDHと1.0重量部のボリメタリル酸エーテルを1.0重量部のトルエンに溶かし、これを3mm厚のボリメタリル酸メタルの板に最薄厚さ100nmによるようにドクターブレードで塗布し、乾燥する。このものの1060nmの透過率は80%であつた。これを加速度試験したところ実験で約0.1×年の保存寿命であつた。

【発明の効果】

この発明によれば、ジテオラト酸体-シクロデキストリン包接化合物をボリビニルアルコールなどの水溶性樹脂と共に水に溶かし、乾燥することによって光吸收の少ない固体色素のスイッチを得ることができる。

また、ジテオラト酸体-シクロデキストリン包接化合物を光電変換に用いることもできる。さらに、赤外線カットフィルターとしてカメラ用光度計に使用することができ、また、農業用シートとしても好ましい結果を与える。

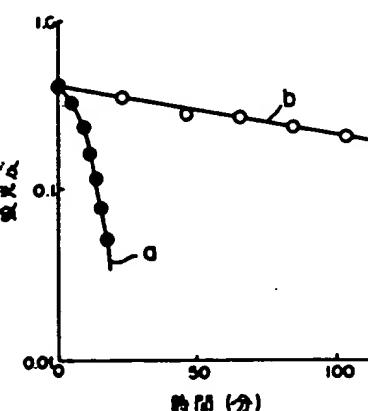
④ 図面の簡単な説明

第1図はこの発明によるBDH-θ-シクロデキストリン包接化合物及びBDHの光吸收特性図、第2図はネオジムレーパ発振装置の構造構成図である。

図中、1...反射ミラー、2...フラッシュランプ、3...ネオジム-YAG結晶、4...Oスイッチ、5...半反射ミラー。

代理人 會 記 道

第1図



第2図

